

87. Zur Kenntnis der Sesquiterpene.

(63. Mitteilung ¹⁾).

Über die Alkohole, Kohlenwasserstoffe und Oxyde der Sesquiterpenreihe aus französischem Lavendelöl²⁾

von C. F. Seidel, P. H. Müller³⁾ und H. Schinz.

(29. III. 44.)

Über die im Lavendelöl vorkommenden Sesquiterpenverbindungen war bisher nur wenig bekannt. Die Sesquiterpenalkohole wurden anscheinend überhaupt nie untersucht. Als Bestandteile der Kohlenwasserstoff-Fractionen sind dagegen Caryophyllen⁴⁾ und Cedren⁵⁾ angeführt worden.

Wir konnten aus dem von uns untersuchten Öl folgende Verbindungen isolieren:

1. Einen in freier Form vorhandenen primären (oder vielleicht sekundären), wahrscheinlich tricyclischen Alkohol $C_{15}H_{24}O$ vom Sdp. 96° (0,07 mm), der ein schlecht krystallisierendes Allophanat vom Smp. $183-187^{\circ}$ lieferte.

2. Einen ebenfalls frei vorkommenden primären, monocyclischen Alkohol $C_{15}H_{26}O$ vom Sdp. 107° (0,07 mm), der in eine Tetrahydroverbindung übergeführt und zu einem Aldehyd oxydiert werden konnte.

3. Einen als Ester vorhandenen, primären, bicyclischen Alkohol $C_{15}H_{24}O$ vom Sdp. $100-105^{\circ}$ (0,04 mm), der durch das gut krystallisierte Allophanat vom Smp. $188-189^{\circ}$ charakterisiert wurde. Bei der Hydrierung wurden 2 Mol Wasserstoff aufgenommen und bei der Oxydation bildete sich ein Aldehyd.

4. Ein als Ester vorhandenes Diol $C_{15}H_{26}O_2$ vom Smp. 150° bis 151° , das sich im Nachlauf des ebenfalls durch Esterverseifung gewonnenen bicyclischen Alkohols $C_{15}H_{24}O$ befand.

5. Freies Cadinol, als Cadinen-dihydrochlorid nachgewiesen.

6. Freies Bisabolol, dem Cadinol zu 5% beigemischt, als Bisabolen-trihydrochlorid nachgewiesen.

7. Caryophyllen, als Dihydrochlorid und als Caryophyllenalkohol identifiziert.

¹⁾ 62. Mitt. Helv. **27**, 57 (1944).

²⁾ Zugleich 4. Mitteilung zur Kenntnis des Lavendelöls, vgl. 3. Mitt. Helv. **27**, 663 (1944).

³⁾ Vgl. Diss. E.T.H. 1943. ⁴⁾ Schimmel Ber. **1913**, 66.

⁵⁾ Volmar und Thurkauf, J. pharm. chim. [8] **10**, 199 (1929). Als Beweis für die Anwesenheit des Cedrens wurde ein um 17° zu tief (bei 150°) schmelzendes Glykol angegeben.

8. Cadinen, als Dihydrochlorid identifiziert.

9. Bisabolen, als Trihydrochlorid identifiziert.

10. Ein bicyclisches¹⁾ krystallisiertes Oxyd $C_{15}H_{24}O$ vom Smp. 62–63°, von dem eine Dihydroverbindung hergestellt wurde. Man trennte es durch Adsorption an Silicagel von den Kohlenwasserstoffen.

Wir konnten dagegen kein Cedren nachweisen²⁾).

Bei der Dehydrierung der Cadinen- und Bisabolen-haltigen Kohlenwasserstoff-fraktion mit Selen bei 340° erhielten wir neben Cadalin einen niedrigeren homologen Kohlenwasserstoff, den wir als 1,6-Dimethyl-naphthalin identifizieren konnten. Da auch Cadalin je eine Methylgruppe in 1- und 6-Stellung trägt, war zu prüfen, ob sich das 1,6-Dimethyl-naphthalin vielleicht durch Absprenge n der Isopropylgruppe des Cadalins gebildet haben konnte, obwohl eine solche Abspaltung bisher nie beobachtet worden war.

Wir haben deshalb Selendehydrierungen mit einem bicyclischen Kohlenwasserstoff der Cadinengruppe, dem Isozingiberen³⁾, bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. In der Tat bildete sich neben Cadalin immer etwas 1,6-Dimethyl-naphthalin, und zwar erhöhte sich seine Ausbeute mit steigender Dehydrierungstemperatur. Bei 380° war die Abspaltung der Isopropylgruppe bereits vollständig, so dass Cadalin nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Inzwischen berichtete *Linstead*⁴⁾ über die gleiche Beobachtung bei der katalytischen Dehydrierung von Cadinen mit „platinised charcoal“ bei 305°. Auch er erhielt neben Cadalin 1,6-Dimethyl-naphthalin.

Der Firma *Firmenich & Cie.* in Genf danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil⁵⁾

1. Freie primäre Sesquiterpenalkohole.

Bei der in der vorangehenden Mitteilung⁶⁾ beschriebenen Aufarbeitung B von 2,7 kg über 100° (11 mm) siedenden Nachläufen aus 19,25 kg französischem Lavendelöl erhielt man folgende Fraktionen von primären und sekundären freien Alkoholen:

α) von der Behandlung mit Phthalsäure-anhydrid bei 100°.

1. 90–100° (12 mm), 12,6 g; 2. 100–105°, 18,3 g; 3. 105–110°, 17,6 g; 4. 110–112°, 9,9 g; 5. 112–130°, 4,0 g; 6. 95–125° (0,1 mm), 11,6 g; 7. 125–150°, 7,8 g; Rückstand 1,0 g.

¹⁾ Dabei ist der Oxydring nicht mitgezählt.

²⁾ In dem von *Volmar* und *Thurkauf* untersuchten Öl war das Cedren wohl entweder als Verfälschung vorhanden oder aber das zu tief schmelzende Glykol bestand aus einer andern Verbindung.

³⁾ Erhalten aus dem monocyclischen Zingiberen durch Cyclisieren mit Schwefelsäure.

⁴⁾ Soc. 1940, 1140.

⁵⁾ Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

⁶⁾ Helv. 27, 663 (1944).

β) von der Behandlung mit Phtalsäure-anhydrid bei 120–130°.

1. 100–130° (12 mm), 3,7 g; 2. 90–150° (0,1 mm), 2,8 g.

Die Fraktionen 6 und 7 von α) und 2 von β) mussten die Sesquiterpenalkohole enthalten. Da ihre Menge (22,2 g) ziemlich gering war, wurde sie mit den entsprechenden Fraktionen, die bei der Verarbeitung einer zweiten Portion von 2,7 kg Lavendelölnachläufen erhalten worden waren¹⁾, zusammen weiterverarbeitet. Um die primären Alkohole möglichst anzureichern, wurde die gesamte 44,1 g betragende Sesquiterpenalkohol-Fraktion vom Sdp. 90–150° (0,1 mm) mit 60 g Phthalsäure-anhydrid in 90 cm³ absolutem Benzol 7 Stunden am kochenden Wasserbad erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielten wir bei 6-maliger sorgfältiger fraktionierter Destillation (*Widmer*-Aufsatz) folgende Hauptfraktionen der primären Alkohole:

1. 63–67° (0,045 mm), 2,2 g; 2. 96° (0,07 mm), 2,1 g; 3. 107° (0,07 mm), 10,7 g; 4. 107° bis 140° (0,07 mm), 8 g.

Die Zwischenfraktionen wurden vernachlässigt. Fraktion 1 bestand noch aus Alkoholen der C₁₀-Reihe, und zwar — wie die Untersuchung mittels der Allophanate zeigte — aus einem Gemisch von Geraniol und Cuminalkohol²⁾. Die Fraktionen 2 und 3 dagegen enthielten Sesquiterpenalkohole.

Tricyclischer Alkohol C₁₅H₂₄O (Fraktion 2).

$d_4^{20} = 0,9890$; $n_D^{20} = 1,5067$; M_D Ber. für C₁₅H₂₄O $\overline{17}$ 65,93 Gef. 66,27

Allophanat. Aus 2 g Substanz erhielten wir 2,1 g halbfestes klebriges Rohallophanat. Durch 14tägiges Stehenlassen der in Äther gelösten Substanz bei –10° konnten 1,1 g einer gallertigen Abscheidung gewonnen werden, die nach Trocknen bei 110–120° schmolz. Die weitere Reinigung gelang aus einem Gemisch von Essigester und Petroläther, doch konnten keine deutlich ausgebildeten Krystalle erhalten werden. Nach 7maliger Reinigung wurde der noch nicht ganz konstante Smp. 183–187° erreicht.

3,782 mg Subst. gaben 9,261 mg CO₂ und 2,939 mg H₂O

1,780 mg Subst. gaben 0,147 cm³ N₂ (16°, 712 mm)

C₁₇H₂₆O₃N₂ (aus C₁₅H₂₄O) Ber. C 66,64 H 8,55 N 9,14%

Gef. „ 66,83 „ 8,70 „ 9,14%

Nach der Molekularrefraktion ist der Alkohol tricyclisch, wofür auch die hohe Dichte spricht.

Monocyclischer Alkohol C₁₅H₂₆O (Fraktion 3).

$\alpha_D = -25,6^\circ$; $d_4^{19} = 0,9708$; $n_D^{19} = 1,5096$; M_D Ber. für C₁₅H₂₆O $\overline{2}$ 69,86 Gef. 68,46

3,399 mg Subst. gaben 10,09 mg CO₂ und 3,56 mg H₂O

C₁₅H₂₆O Ber. C 81,02 H 11,79%

Gef. „ 81,01 „ 11,72%

Hydrierung. 0,4 g Alkohol nahmen in Essigesterlösung mit 0,5 g vorhydriertem Platinosyd während 5 Stunden ca. 1,5 Mol Wasserstoff auf. Zur vollständigen Sättigung musste der Essigester durch Eisessig ersetzt werden. Zur Aufnahme der noch fehlenden 0,5 Mol Wasserstoff waren nach Zusatz von 30 mg frischem Platinosyd weitere 6 Stunden nötig. Der gegen Tetranitromethan gesättigte Alkohol zeigte den Sdp. ca. 100° (0,04 mm).

$d_4^{19} = 0,9417$; $n_D^{19} = 1,4862$; M_D Ber. C₁₅H₃₀O 70,79 Gef. 69,05

3,632 mg Subst. gaben 10,560 mg CO₂ und 4,288 mg H₂O

C₁₅H₃₀O Ber. C 79,57 H 13,36%

Gef. „ 79,34 „ 13,20%

¹⁾ Siehe ebenda, S. 669, Anm. 4.

²⁾ Diese beiden Alkohole wurden in den tiefern Fraktionen in reiner Form nachgewiesen, s. vorangehende Mitt.

Da die Werte für die Molekularrefraktion sowohl beim ursprünglichen Alkohol als auch bei der gesättigten Verbindung um 1,4 bzw. 1,7 zu niedrig sind, muss die Substanz noch eine Verunreinigung enthalten, die durch die Analyse nicht erfassbar ist. Von keinem der beiden Alkohole konnte ein kristallisiertes Derivat erhalten werden.

Oxydation. Mit Chromtrioxyd (1 Atom Sauerstoff) in Eisessiglösung bei 0° wurde ein schwach gelbes, viskoses Öl vom Sdp. 100–110° (0,04 mm) erhalten, das mit fuchsin-schwefliger Säure intensive Violettfärbung zeigte. Semicarbazon und 2,4-Dinitro-phenylhydrazon waren schmierig.

Ozonisation. Nach der Behandlung mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff konnte aus den mit Wasserdampf flüchtigen Spaltprodukten Formaldehyd als Dimedonverbindung vom Smp. 188° nachgewiesen werden. Seine Menge war jedoch so gering (5 mg aus 0,5 g Ausgangssubstanz), dass daraus keine Schlüsse auf die Konstitution gezogen werden konnten.

2. Freie tertiäre Sesquiterpenalkohole.

Bei der Aufarbeitung B von 2,7 kg über 100° (11 mm) siedenden Nachläufen aus 19,25 kg französischem Lavendelöl erhielten wir im ganzen 35,7 g aus freien, über die Borester gereinigten Sesquiterpenalkoholen bestehende Fraktionen¹⁾. Diese ergaben bei der fraktionierten Destillation bei 0,02 mm:

1. 90–104°, 1,8 g; 2. 105–110°, 26,9 g; 3. 110–130°, 4,3 g.

Die Hauptfraktion 2 lieferte einen mittleren Anteil vom Sdp. 110° (0,03 mm) mit folgenden Daten:

$\alpha_D = -8,5^\circ$; $d_4^{20} = 0,9614$; $n_D^{20} = 1,5019$; M_D Ber. für $C_{15}H_{26}O$ $\bar{1}^-$ 68,12 Gef. 68,12

3,658 mg Subst. gaben 10,87 mg CO_2 und 3,88 mg H_2O

$C_{15}H_{26}O$ Ber. C 81,02 H 11,79%

Gef. „ 81,09 „ 11,87%

Hydrochlorid. 2 g Substanz wurden in 40 cm³ absolutem Äther gelöst und mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Nach Stehenlassen über Nacht bei 0° und Absaugen des Äthers bei Zimmertemperatur wurde der Rückstand aus absolutem Alkohol umkristallisiert und 0,63 g farbloser, bei 116–117° schmelzender Nadelchen erhalten. Sie gaben mit einem Kontrollpräparat von Cadinen-dihydrochlorid (von Cadinen aus dem gleichen Lavendelöl) keine Schmelzpunkterniedrigung. $[x]_D = -37,45^\circ$ ($c = 5,52$ in Chloroform).

Durch Einengen der Mutterlauge wurden noch 0,43 g Hydrochlorid erhalten. Hier befanden sich neben den Nadelchen noch schön ausgebildete Blättchen, die mechanisch getrennt werden konnten und bei 76–78° schmolzen. Sie gaben keine Schmelzpunkterniedrigung mit einem Kontrollpräparat von Bisabolen-trihydrochlorid vom Smp. 77° bis 79° (Bisabolen aus dem gleichen Lavendelöl). Nach der Menge der Hydrochloride zu schliessen, ist das Verhältnis Cadinol : Bisabolol²⁾ ca. 1:20. Auch aus den physikalischen Daten³⁾ der ganzen Fraktion folgt, dass nur geringe Mengen Bisabolol vorhanden sein können. Es ist nicht möglich zu sagen, mit welchem Cadinol bzw. Bisabolol wir es hier zu tun haben, d. h. welche der den Kohlenwasserstoffen Cadinen und Bisabolen entsprechenden Doppelbindung hydratisiert ist.

¹⁾ In der vorangehenden Mitt. Helv. 27, 670 (1944) Tabelle 1 als Fraktionen 4a bis 6a bezeichnet.

²⁾ Natürliches Bisabolol wurde bisher erst einmal in einem ätherischen Öl aufgefunden. Y. R. Naves, Parfums de France 12, 61 (1934), beschreibt die Abscheidung dieses Alkohols aus Neroliwasseröl als Bisabolen-trihydrochlorid.

³⁾ Reines Cadinol zeigt nach Ruzicka und Stoll, Helv. 7, 100 (1924), $d_4^{14} = 0,9665$, $n_D^{14} = 1,5054$. Die Werte der oben beschriebenen Fraktion stimmen gut mit diesen Angaben überein. Bisabolol (synthetisch) zeigt dagegen nach Ruzicka und Liguori, Helv. 15, 3 (1932), $d_4^{20} = 0,924$, $n_D^{20} = 1,493$.

3. Als Ester vorhandene primäre Sesquiterpenalkohole.

Chromatographische Trennung der Ester von den Kohlenwasserstoffen.

Die zu diesen Versuchen verwendeten Ölanteile stammten von der in der Mitt. ¹⁾ beschriebenen Aufarbeitung von 2,7 kg Nachläufen von französischem Lavendelöl. Nach Abtrennung der Aldehyde, Ketone und freien Alkohole hatten wir damals einen von 90–105° (11 mm) siedenden, 852 g betragenden Anteil verseift und unter den durch Verseifung entstandenen Alkoholen Lavandulol isoliert.

Eine von 80–110° (0,1 mm) siedende Fraktion (496 g) wurde einer chromatographischen Behandlung unterworfen. Man liess das Öl in Portionen von 50 g und in der fünffachen Menge Petroläther gelöst durch eine Säule von 300 g kurz vorgetrocknetem Silicagel (Silica Corp. N.S.A.) von 35 cm Höhe und 3,8 cm Durchmesser durchlaufen. Hierauf wurde mittels einer kontinuierlich arbeitenden Vorrichtung mit dem gleichen Lösungsmittel erschöpfend eluiert. Die zum grössten Teil aus Kohlenwasserstoffen bestehende Petrolätherlösung wurde nicht untersucht. Durch einen Vorversuch hatte man sich überzeugt, dass die Ester des Lavendelöls durch Silicagel nicht verseift werden. Der adsorbierte Teil wurde durch mehrmalige Behandlung mit je 500 cm³ Methylalkohol ausgewaschen. Der Rückstand der Methanollösung (104 g) wurde von Spuren Säuren durch Auswaschen mit Soda befreit. Nach zweimaligem Destillieren erhielt man folgende Fraktionen:

1. 90–100° (11 mm), 19,1 g; 2. 100–112°, 42,2 g; 3. 112–118°, 20,3 g; 4. 70–80° (0,05 mm), 1,6 g; 5. 80–85°, 9,0 g; 6. 85–93°, 1,4 g; 7. 93–105°, 3,8 g; 8. 105–120°, 0,6 g.

Als Ester vorhandener bicyclischer Alkohol C₁₅H₂₄O.

Fraktion 5 vom Sdp. 80–85° (0,05 mm) zeigte den charakteristischen guten Geruch der Rohfraktion vor der Chromatographie in sehr verstärkter Masse. Sie wurde mit methylalkoholischer Kalilauge verseift und aus dem neutralen Anteil die primären und sekundären Alkohole durch Behandeln mit Phthalsäure-anhydrid zuerst bei 100, dann bei 120° abgetrennt. Mit Borsäure-triäthylester erhielt man darauf 0,24 g tertiäre Alkohole vom Sdp. 100–120° (0,1 mm). Das zurückbleibende neutrale Öl ergab: 1. 130–132° (11 mm), 0,6 g; 2. 132–140°, 0,3 g; Rückstand 1,1 g. Die tabakähnlich riechende neutrale Hauptfraktion 1 zeigte: $d_4^{15} = 0,9618$; $n_D^{15} = 1,4954$; sie schien in der Hauptsache aus einem Sesquiterpenoxyd zu bestehen. Gef. C 80,75 und H 10,96%. Ber. C₁₅H₂₄O C 81,76 H 10,98%.

Aus dem Gemisch der primären und sekundären Alkohole (roh 3,5 g) erhielt man bei der Destillation:

1. 125–130° (10 mm), 0,7 g; 2. 90–100° (0,05 mm), 0,27 g; 3. 100–105°, 1,35 g; Rückstand 1,1 g.

Die Hauptfraktion 3 bestand aus einem bicyclischen Sesquiterpenalkohol.

3,658 mg Subst. gaben 10,944 mg CO₂ und 3,583 mg H₂O

C ₁₅ H ₂₄ O	Ber. C 81,76	H 10,98%
	Gef. „ 81,65	„ 10,96%

$\alpha_D = -66,96^\circ$; $d_4^{13} = 0,9806$; $n_D^{13} = 1,5140$; M_D Ber. für C₁₅H₂₄O \bar{M} 67,66 Gef. 67,65

Allophanat. Das auf die übliche Art aus 0,1 g Substanz erhaltene Rohprodukt war amorph. Es wurde mehrmals mit Hexan ausgekocht und der ungelöste Teil aus Methylalkohol umkrystallisiert, wobei man leicht verfilzende Krystallbüschel erhielt. Schmelzpunkt nach zweimal. Umkrystallisieren 188–189°.

3,782 mg Subst. gaben 9,252 mg CO₂ und 2,908 mg H₂O

C ₁₇ H ₂₆ O ₃ N ₂ (aus C ₁₅ H ₂₄ O)	Ber. C 66,64	H 8,55%
	Gef. „ 66,76	„ 8,60%

¹⁾ Helv. 25, 1581 (1942), s. auch 3. Mitt. Helv. 27, 669 (1944), Anmerkung 4.

Hydrierung. 0,5 g des Alkohols nahmen in Essigesterlösung mit Platinoxidkatalysator 2 Mol Wasserstoff auf. Der gegen Tetranitromethan gesättigte Alkohol gab ein Allophanat, das nach dreimal. Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 178–179° schmolz.

3,748 mg Subst. gaben 9,036 mg CO₂ und 3,287 mg H₂O
 C₁₇H₃₀O₃N₂ (aus C₁₅H₂₈O) Ber. C 65,77 H 9,74%
 Gef. „ 65,79 „ 9,81%

Oxydation. Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig wurde ein Öl erhalten, welches Aldehydreaktion zeigte. (Silberabscheidung aus ammoniakalischer Silberlösung). Semicarbazon und 2,4-Dinitro-phenylhydrazon waren amorph.

Die auf die gleiche Art ausgeführte Oxydation des hydrierten Alkohols lieferte eine citralähnlich riechende Substanz vom Sdp. 95–100° (0,05 mm).

Dehydrierung. Bei 26-stündigem Erhitzen einer Probe mit Selen auf 335–350° wurde ein Dehydrierungsprodukt erhalten, aus dem jedoch kein Pikrat gewonnen werden konnte. Die Oxydation (Kochen mit Kaliumpermanganat) des Dehydrierungsproduktes ergab in der Hauptsache amorphe Säuren neben Spuren eines krystallisierten Anteils, der bei 300° sinterte und nicht näher charakterisiert werden konnte.

Tricyclisches Diol C₁₅H₂₆O₂.

Der Kolbenrückstand (1,1 g) von der Destillation der mit Phthalsäure-anhydrid abgetrennten Alkohole krystallisierte zum Teil. Die flüssigen Beimengungen wurden mit Äther herausgelöst. Der krystallisierte Anteil lieferte nach Umkrystallisieren aus Benzol bei 150–151° schmelzende, leicht verfilzende Nadeln. Die Substanz ist beinahe geruchlos. Ausbeute ca. 0,1 g.

3,740 mg Subst. gaben 10,354 mg CO₂ und 3,663 mg H₂O
 7,041 mg Subst. gaben 1,306 cm³ CH₄ (0°, 760 mm)
 C₁₅H₂₆O₂ Ber. C 75,56 H 11,00 akt. H 0,85% (für 2 OH)
 Gef. „ 75,56 „ 10,95 „ 0,83%

Das Diol war gegen Tetranitromethan und Brom in Schwefelkohlenstoff gesättigt. In Eisessig wird mit Platinoxidkatalysator kein Wasserstoff aufgenommen.

4. Sesquiterpenkohlenwasserstoffe.

Bei der Aufarbeitung B von 2,7 kg Lavendelölnachläufen erhielten wir u. a. nach Abtrennung der gesamten freien Alkohole eine 88 g betragende Fraktion¹⁾ vom Sdp. 80° bis 90° (0,1 mm), die noch Ester, Äther und Kohlenwasserstoffe enthielt. Bei der Verseifung wurden daraus neben 7 g Säuren 6,7 g primäre und 10 g tertiäre Alkohole in Freiheit gesetzt und es blieben 58,8 g neutrale, aus Kohlenwasserstoffen und Oxyden bestehende Anteile²⁾ zurück. 57,4 g davon bestanden nach einer Orientierungsanalyse aus annähernd reinem Kohlenwasserstoff (C + H = 99,4%), während 1,4 g etwas höher siedender Nachlauf mehr Sauerstoff enthielt.

Die Weiterverarbeitung erfolgte 1 Jahr später. In der Zwischenzeit war teilweise Verharzung eingetreten und man erhielt dann bei der Destillation über Natrium 8 g Rückstand. Es wurde ein zweites Mal über Natrium destilliert, wobei das Metall nur noch wenig angegriffen wurde und hierauf im Widmer-Kolben sorgfältig bei 0,07 mm fraktioniert.

1. 72–75°	14,5 g	d ₄ ¹⁷ 0,9006	n _D ¹⁷ 1,4994	α _D + 4,70°
2. 75–78°	16,2 g	„ 0,9006	„ 1,5001	„ + 20,30°
3. 78–85°	8,8 g	„ 0,9100	„ 1,5027	„ + 3,4°

Alle Fraktionen zeigten einen krautartigen Geruch. Nach weiterer zweimaliger Destillation bei 0,03 mm (beim zweitenmal wurden die Zwischenfraktionen von der ersten Destillation verworfen) erhielten wir:

1. 58–60°, 12,3 g (A); 2. 60–71°, 3,5 g; 3. 71–73°, 20,9 g (B); 4. 73–80°, 1,3 g.

¹⁾ In der vorangehenden Mitteilung, l. c. in Tab. 1 als Frakt. 4b bezeichnet.

²⁾ Ebenda in Tabelle 2 als 4f bezeichnet.

Fraktion A, Sdp. 58—60° (0,03 mm).

$\alpha_D = -6,20^\circ$; $d_4^{16} = 0,8996$; $n_D^{16} = 1,4977$; M_D Ber. für $C_{15}H_{24}$ $\sqrt[2]{2}$ 66,15 Gef. 66,47

3,365 mg Subst. gaben 10,89 mg CO_2 und 3,59 mg H_2O

$C_{15}H_{24}$ Ber. C 88,16 H 11,84%
Gef. „ 88,32 „ 11,94%

Diese Fraktion wies nach Dichte und Molekularrefraktion auf einen bicyclischen Kohlenwasserstoff der Caryophyllengruppe hin¹⁾.

Hydrochlorid. 2 g Kohlenwasserstoff wurden in 25 cm³ absolutem Äther gelöst und unter Eis-Kochsalzkühlung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt. Über Nacht wurde im Eiskeller stehen gelassen, dann der Äther abgesogen und der dicke, rotbraune Rückstand in der Wärme mit wenig absolutem Alkohol gelöst. Da beim Abkühlen und Reiben mit dem Glasstab keine Krystallisation erzeugt werden konnte und das Hydrochlorid stets in ölgiger Form ausfiel, wurde mit ca. 5 cm³ Alkohol versetzt und bei -10° stehen gelassen. Nach 14 Tagen hatten sich zwei feste Krystalldrusen gebildet, die abgenutscht 0,3 g wogen und bei 63—65° schmolzen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol stieg der Schmelzpunkt auf 64—67°²⁾. Da das Caryophyllen-dihydrochlorid bei mehrmaligem Umkrystallisieren leicht unter Salzsäureabspaltung Zersetzung erleidet, wurde auf weiteres Umkrystallisieren verzichtet. Bei der Mischprobe mit einem Präparat von Caryophyllen-dihydrochlorid vom Smp. 66—68°, das aus einem Caryophyllen von Nelkenstielöl gewonnen worden war, trat keine Schmelzpunktserniedrigung ein.

Hydratisierung zu Caryophyllenalkohol. Nach einer Vorschrift von *Wal-lach*³⁾ wurden 1,75 g Kohlenwasserstoff mit einer aus 50 g Eisessig, 1 g konz. Schwefelsäure und 4 g Wasser bestehenden *Bertram-Wahlbaum*-Lösung während 9 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Es wurde über Nacht stehen gelassen und dann der Caryophyllenalkohol mit Wasserdampf destilliert. Es konnten direkt 0,2 g Rohalkohol als feste Masse vom Wasser abfiltriert werden. Nach Abpressen auf der Tonplatte schmolz das Produkt bei 91—92°. Nach Umkrystallisieren aus Methylalkohol stieg der Schmelzpunkt auf 93—94°. Die Mischprobe mit auf dieselbe Art hergestelltem Caryophyllenalkohol vom gleichen Schmelzpunkt gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Dehydrierung. 2 g Kohlenwasserstoff wurden mit 6 g Selen im Einschlussrohr während 26 Stunden auf 320° erhitzt. Aus dem Dehydrierungsgemisch konnten 20 mg Cadalin als Pikrat isoliert werden, die offenbar von Cadinen herrührten, womit diese Fraktion noch verunreinigt war. Die Hauptmenge bildete kein Pikrat. Sie war noch optisch aktiv ($\alpha_D = -2,44^\circ$) und auch die übrigen Daten waren kaum verändert ($d_4^{18} = 0,9123$, $n_D^{18} = 1,5007$).

Fraktion B, Sdp. 71—73° (0,03 mm).

$\alpha_D = +35,5^\circ$; $d_4^{16} = 0,9010$; $n_D^{16} = 1,5020$; M_D Ber. für $C_{15}H_{24}O$ $\sqrt[2]{2}$ 66,15

für $C_{15}H_{24}O$ $\sqrt[3]{3}$ 67,8 Gef. 66,88

3,831 mg Subst. gaben 12,34 mg CO_2 und 4,09 mg H_2O

$C_{15}H_{24}$ Ber. C 88,16 H 11,84%
Gef. „ 87,90 „ 11,95%

Diese Fraktion enthielt — nach der Molekularrefraktion zu schliessen — wahrscheinlich noch etwas monocyclischen Kohlenwasserstoff. Der bicyclische Anteil musste dann eine über 0,90 liegende Dichte aufweisen und somit dem Cadinen-Typ⁴⁾ angehören.

¹⁾ In der Zusammenstellung der verschiedenen Gruppen von Sesquiterpenkohlenwasserstoffen bei *Gildemeister* und *Hoffmann*, Die ätherischen Öle, 3. Aufl. Bd. 1, S. 368 (1928), ist für die Caryophyllengruppe $d^{15} = 0,900$ angegeben.

²⁾ Reines Caryophyllen-hydrochlorid schmilzt bei 68—70°, vgl. *Schimmel*, Ber. 1910, II, 173. ³⁾ A. 271, 288 (1892).

⁴⁾ In der Zusammenstellung bei *Gildemeister*, l. c., ist für die Cadinengruppe $d^{15} = 0,917$ angegeben.

Hydrochlorid. 1 g Kohlenwasserstoff lieferte ein Rohprodukt, das beim Absaugen des Äthers vollständig erstarrte. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man 0,5 g weisse Krystalle vom Smp. 68—72°. Es liessen sich deutlich Nadelchen und Blättchen unterscheiden, die durch mechanisches Auslesen getrennt werden konnten.

Die Nadelchen schmolzen bei 116—117° und waren nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit einem Präparat von Cadinen-dihydrochlorid aus Copaivabalsamöl.

Die Blättchen schmolzen bei 77—80° und gaben mit Bisabolen-trihydrochlorid vom Smp. 77—79¹⁾ (aus Opoponaxöl gewonnen) keine Schmelzpunktserniedrigung.

Dehydrierung. Je 2,5 g Kohlenwasserstoff und je 7,5 g Selen wurden in zwei Einschlussröhren innert 4 Stunden auf 320° erhitzt und während 26 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Nach dem Abblasen des Selenwasserstoffs wurde der Rohrinhalt mit Äther herausgespült, vom Selen abfiltriert und dann die vereinigten Ätherlösungen mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Nach Abdampfen des Äthers mit Hilfe eines Spiralaufsatzes wurde das Dehydrierungsprodukt dreimal fraktioniert destilliert, wovon einmal über geschmolzenem Natrium. Es wurden folgende Fraktionen aufgefangen (13 mm): 1. 115—123°, 1,02 g; 2. 124—130°, 1,16 g; 3. 130—150°, 0,44 g; 4. 154°, 1,08 g. Alle Fraktionen wurden einzeln mit heiss gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung angesetzt. Aus allen Lösungen krystallisierten gelbbraune bis rotbraune Nadelchen aus.

Fraktionen 1 und 2 lieferten 1,03 g Pikrat vom Smp. 107—108°. Letzterer stieg nach Umkrystallisieren aus Methanol auf 110—111°. Das Pikrat war nach Schmelzpunkt und Mischprobe identisch mit einem Präparat, das aus 1,6-Dimethyl-naphthalin hergestellt worden war²⁾.

3,940 mg Subst. gaben 8,108 mg CO₂ und 1,396 mg H₂O

C₁₈H₁₅O₇N₃ (aus C₁₂H₁₂) Ber. C 56,10 H 3,92%

Gef. „ 56,16 „ 3,96%

Das Pikrat wurde mit der berechneten Menge verdünnter Natronlauge und viel Wasser gespalten und der regenerierte Kohlenwasserstoff in Äther aufgenommen. Nach mehrmaligem Auswaschen mit Wasser und Verdampfen des Äthers erhielt man 0,3 g Kohlenwasserstoff vom Sdp. 126° (13 mm).

$d_4^{14} = 1,0050$; $n_D^{16} = 1,6068$; M_D ber. für C₁₂H₁₂ $\bar{5}$ 50,88, gef. 53,57; $EM_D = +2,87^3)$

3,303 mg Subst. gaben 11,184 mg CO₂ und 2,304 mg H₂O

C₁₂H₁₂ Ber. C 92,26 H 7,74%

Gef. „ 92,40 „ 7,80%

Das Styphnat wurde aus 0,28 g Kohlenwasserstoff und 0,52 g Trinitroresorcin hergestellt. Es war sehr leicht löslich und schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 121—122°. Ein Vergleichsprodukt aus 1,6 Dimethyl-naphthalin vom gleichen Schmelzpunkt gab keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,745 mg Subst. gaben 7,410 mg CO₂ und 1,299 mg H₂O

C₁₈H₁₅O₈N₃ (aus C₁₂H₁₂) Ber. C 53,87 H 3,76%

Gef. „ 54,00 „ 3,88%

Das Trinitro-benzolat wurde aus 0,23 g regeneriertem Kohlenwasserstoff und 0,32 g Trinitro-benzol hergestellt. Es bildete schöne gelbe Nadeln vom Smp. 131—132° und erwies sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als identisch mit 1,6-Dimethyl-naphthalin-trinitro-benzolat.

¹⁾ R. Schmidt, B. 39, 657 (1906) gibt den Smp. von Bisabolen-trihydrochlorid zu 79—80° an.

²⁾ Das Präparat stammte von der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg. O. Krüger und W. Schade, B. 69, 1722 (1936) geben den Smp. des Pikrats zu 114° an.

³⁾ K. v. Auwers gibt für 1,6-Dimethyl-naphthalin die gefundene Exaltation mit $EM_D = +2,90$ an, A. 422, 201 (1921).

Fraktion 3 gab nach dem Abnutschen wenig Pikrat vom Smp. 82–85°, welches aus einem Gemisch der Derivate von 1,6-Dimethyl-naphthalin und Cadalin bestand und nicht weiter untersucht wurde.

Fraktion 4 lieferte 1,6 g rotbraune Krystalle, die nach dem Umkrystallisieren bei 114–115° schmolzen. Sie waren nach Mischprobe und Schmelzpunkt identisch mit Cadalin-pikrat.

Ein Teil des Pikrats wurde mit Natronlauge zersetzt und aus dem so regenerierten Kohlenwasserstoff das Trinitro-benzolat hergestellt. Der Schmelzpunkt betrug 112–113°. Die Mischprobe mit Cadalin-trinitro-benzolat ergab keine Schmelzpunktserniedrigung.

Anhang. Dehydrierung von Isozingiberen bei 250, 340 und 380° mit Selen. Als Ausgangsmaterial standen uns 12 g Isozingiberen zur Verfügung, die durch Cyclisierung von Zingiberen mit Schwefelsäure gewonnen worden waren und folgende Daten aufwiesen:

$$d_4^{15} = 0,9180; \quad n_D^{15} = 1,5022^1); \quad \text{Sdp. } 124\text{--}132^\circ \text{ (13 mm).}$$

Zur Dehydrierung wurden jeweils 3 g Isozingiberen mit 9 g Selen während 26–30 Stunden erhitzt. Bei der Dehydrierung Nr. 1 wurde die Reaktion in einem Rundkölbchen mit angeschmolzenem Steigrohr ausgeführt; in den anderen Fällen arbeitete man im Einschlussrohr. Nach dem Abkühlen wurde das Dehydrierungsprodukt in Äther aufgenommen, vom Selen abfiltriert, mit Natronlauge gewaschen und dann mindestens dreimal fraktioniert destilliert. Eine Destillation wurde dabei über geschmolzenem Natrium vorgenommen. Bei einer Unterteilung der Fraktionen in solche von 100–130° (10 mm) und 130° bis 150° (10 mm) liess sich eine ziemlich vollständige Trennung von 1,6-Dimethyl-naphthalin und Cadalin erreichen, wobei sich das erstere in der tieferen Fraktion befand. Durch Ansetzen mit einem Überschuss an Pikrinsäure wurde von beiden Fraktionen das Pikrat hergestellt. In einer offenen Porzellanschale liess man den Alkohol verdunsten und nach eintägigem Stehen an der Luft entfernte man durch Abpressen auf einem Tonteller die öligen Bestandteile von dem krystallisierten Pikrat.

Durch Spalten des Pikrats mit Natronlauge erhielt man den reinen Naphthalin-kohlenwasserstoff, dessen Gewicht bestimmt wurde. Dann wurden durch Ansetzen mit der genau äquivalenten Menge von Reagens die Trinitro-benzolate und Styphnate hergestellt und so die beiden Naphthalinhomologen auf Reinheit geprüft und identifiziert.

Die Ausbeuten an Cadalin und 1,6-Dimethyl-naphthalin sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Tabelle.

Dehydrierung von je 3 g Isozingiberen mit Selen.

No.	Dehydrierungstemperatur	Cadalin	1,6-Dimethyl-naphthalin
1	250°	0,335 g	0,061 g
2	340°	0,550 g	0,240 g
3	380°	—	0,500 g

5. Über ein bicyclisches Sesquiterpenoxyd $C_{15}H_{24}O$.

Bei der in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Verarbeitung von 2,7 kg Lavendelöl-Nachläufen wurde u. a. eine aus Kohlenwasserstoffen und Oxyden bestehende, 92,6 g betragende Fraktion²⁾ vom Sdp. 120–125° (11 mm) erhalten. Diese wurde in der

¹⁾ Semmler und Becker, B. **46**, 1817 (1913), geben die Daten von Isozingiberen zu $d_{20}^{15} 0,9118$, $n_D^{15} 1,5062$ an.

²⁾ l. c., in Tabelle 2 als 3f bezeichnet.

10-fachen Menge Petroläther gelöst und an Silicagel chromatographiert. Den adsorbierten Anteil eluierte man mit Methylalkohol und erhielt darauf aus dem Eluat folgende Fraktionen:

1. 80—120° (11 mm), 0,3 g; 2. 120—138°, 2,2 g; 3. 77—85° (0,03 mm), 4,05 g.

Fraktion 3 wurde in 100 cm³ Petroläther gelöst und nochmals an Silicagel chromatographiert. Beim Nachwaschen mit Petroläther wurden pro 200 cm³ Lösungsmittel ca. 0,2 g Substanz eluiert, welche fast vollständig krystallisierte. Es wurde nun mit einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur mit dem gleichen Lösungsmittel durchgewaschen (durchlaufende Menge ca. 8—10 Liter). Man erhielt auf diese Weise 3,5 g krystallisierte Substanz. Beim Nacheluieren mit Methylalkohol erhielt man noch 0,8 g eines zähflüssigen Öls. Die Krystalle aus der Petrolätherlösung schmolzen nach Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus 90-proz. Methylalkohol bei 62—63°. Die Substanz ist in Petroläther leicht löslich und weist einen schwachen, angenehmen Geruch auf. $[\alpha]_D = -67,85$ ($c = 13,5$ in Chloroform).

3,609 mg Subst. gaben 10,803 mg CO₂ und 3,516 mg H₂O

C₁₅H₂₄O Ber. C 81,76 H 10,98%

Gef. „ 81,69 „ 10,90%

Der Sdp. liegt bei 141—142° (11 mm). Das längere Zeit flüssig bleibende Destillat zeigt: $d_4^{18} = 0,9663$; $n_D^{18} = 1,4958$; M_D Ber. für C₁₅H₂₄O $\overline{11}$ 66,04 Gef. 66,59.

Hydrierung. 0,65 g Oxyd wurden in Essigesterlösung mit vorhydriertem Platin-oxyd hydriert, wobei 1 Mol Wasserstoff aufgenommen wurde. Sdp. der Hydroverbindung 140—141° (11 mm).

$d_4^{18} = 0,9488$; $n_D^{18} = 1,4830$ M_D Ber. für C₁₅H₂₆O 66,51 Gef. 66,94.

Das ungesättigte Oxyd C₁₅H₂₄O besitzt also eine Doppelbindung und ist demnach bicyclisch (dabei ist der Oxydring nicht mitgezählt).

Dehydrierung. 0,5 g Oxyd wurden mit 1,5 g Selen 27 Stunden auf 320—330° und hernach, da das Einschlussrohr beim Öffnen keinen Druck zeigte, weitere 20 Stunden auf 360—370° erhitzt. Aus dem Dehydrierungsprodukt konnte kein Pikrat erhalten werden. Bei der Oxydation mit siedender Kaliumpermanganatlösung erhielt man eine geringe Menge einer bei 220—223° schmelzenden Säure, die nicht identifiziert werden konnte.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.